Ueber Valerylidenanilin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät
der Friedrich-Alexander-Universität

in

Erlangen

vorgelegt von

Alexander Eibner
aus München.
Assistent am chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München.

München.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.
1892.

Über Valerylidenanilin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät
der Friedrich-Alexander-Universität

in

Erlangen

vorgelegt von

Alexander Eibner
aus München.
Assistent am chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München.

München.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.
1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0051

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule München ausgeführt.

Es sei mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. von MILLER für die meiner Arbeit in reichstem Masse gewährte Unterstützung und das mir stets gezeigte ausserordentliche Wohlwollen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Die Schwefelung des typischen Aldehydgrüns findet nach W. von Miller und J. Plöchl[1]) in der Weise statt, das Schwefelwasserstoff an das doppelt gebundene Kohlenstoffstickstoffpaar des Aldolanilinrestes dieses Farbstoffes angelagert wird.

Zwar hat man solche Anlagerungen an Schiff'sche Basen durch die Arbeiten von O. Fischer und seinen Schülern[2]) und die über Hydramide von Erlenmeyer[3]) und Plöchl[4]) schon früher kennen gelernt, aber erst W. von Miller und J. Plöchl haben erkannt, dass diese Anlagerungsfähigkeit der Schiff'schen Basen eine ganz allgemeine und geradezu charakteristische Reaktion für jene Klasse von Verbindungen darstellt. Es wurden an einer ganzen Reihe solcher Basen und zwar mit Rücksicht auf die Anwendung auf das Aldehydgrün zunächst an den Anilverbindungen der Fettaldehyde, dann aber auch an denen der aromatischen Anlagerungsversuche mit Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Blausäure gemacht.

Besonders interessant gestalteten sich die Versuche mit Blausäure, denn sie haben nicht nur interessante Nitrile und Säuren, sondern vor allem Gesetzmässigkeiten in der Blausäure-Anlagerung verschiedener Klassen von Verbindungen, mit Aldehyden so der Anilinderivate, der Oxime und Hydrazone ergeben, die neues Licht auf das erst kurz bebaute Feld der Stickstoffstereoisomerie werfen.

Aber auch die sogenannten Schiff'schen Basen selbst bedurften einer erneuten Untersuchung. Vor allem kannte

---

[1]) B. B. XXIV. 1700.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 241/328.
[3]) B. B. XXI. 149.
[4]) B. B. XXIII. 2118.

man in der Fettreihe die einfachen Basen nicht, sondern nur Polymere derselben, welche als tertiäre Basen betrachtet wurden. Die Untersuchung ergab indess, dass die bisher isolirten Anilverbindungen des Acet- und des Propion-Aldehyds keineswegs tertiäre, sondern secundäre Basen sind, dass also die Verhältnisse bei den Schiff'schen Basen bei weitem komplizierter liegen, als man bisher glauben mochte. In der grossen Arbeit, in welcher durch W. von Miller und J. Plöchl[1]) diese Verhältnisse klar gelegt sind, wurde mir die Darstellung und Untersuchung des Valerylidenanilins nach erwähnten Gesichtspunkten übertragen und die Ergebnisse derselben bilden den Inhalt vorliegender Arbeit.

Gleich bei Beginn derselben konnte das Verhalten der Valerylidenbase gegen concentrierte Salzsäure als Beitrag zur Erklärung der Chinaldinsynthese verwertet werden, wie aus der Publikation W. von Miller's[2]) ersichtlich ist. Die dort nur andeutungsweise angegebenen Beobachtungen über Valerylidenanilin sind hier ausführlich wiedergegeben.

---

[1]) B. B. XXV. 2020.
[2]) B. B. XXIV. 1725.

I. Eigenschaften und Verhalten des Valerylidenanilins.

Ueber die Darstellung dieses Körpers ist bereits von E. von Lippmann und Strecker[1]) berichtet worden und mögen hierzu nur einige ergänzende Bemerkungen erlaubt sein.

Es wurde anfangs Aldehyd von höchster Reinheit (Sp. 92,5 %) und fractioniertes Anilin verwendet. Das Reaktionsprodukt erstarrte schon nach 1¾ Stunden zu einer harten, aus grossen glasglänzenden Krystallen bestehenden Masse.

Die Reinigung wurde in der Weise durchgeführt, dass das in der Reibschale fein zerriebene Produkt mit wenig 96 % Alkohol vermengt und auf dem Trichter abgesaugt wurde. Durch Decken mit Alkohol erhielt man in ganz kurzer Zeit ein rein weisses Krystallpulver vom Schmelzpunkte 97°.

Aus 16,2 g Anilin und 15 g Aldehyd wurden 14,5 g desselben erhalten. Abschwächung der bedeutenden Reaktionswärme (72—75°) durch Kühlung liefert keine besseren Resultate. Man erhält diese auch nicht, wenn man das Anilin mit Aether verdünnt, im Gegenteil wird durch beide Operationen die Ausbeute an krystallisiertem Produkt bedeutend verringert. Über die Ursache dieser Erscheinung wird später näher berichtet werden.

Man kann unbeschadet der Krystallisationsfähigkeit des Körpers einen Aldehyd, welcher kleine Mengen bei 87° und nicht unbeträchtliche bis gegen 100° siedender Bestandteile enthält, sowie käufliches Anilin verwenden.

0,2013 g Substanz lieferten 0,6050 g Kohlensäure und 0,1692 g Wasser.

Berechnet für: $C_{11}H_{15}N$.	Gefunden
C = 81,98 %	81,96 %
H = 9,32	9,37

Der Körper ist demnach mit dem von E. von Lippmann und Strecker beschriebenen identisch.

Die Base ist in Aether, Benzol und Chloroform in der Kälte sehr leicht, in Toluol und Aceton leicht, in Petroläther

[1]) B. B. XII. 72.

in der Kälte schwer, in der Hitze leicht, in heissem Methylalkohol schwer, in kaltem absolutes Alkohol fast unlöslich, in der Hitze sehr schwer löslich.

Bei längerem Stehen an der Luft, besonders aber in geschlossenen Gefässen erleidet die nicht absolut reine Base unter anfänglicher Gelbfärbung eine eigentümliche Zersetzung, indem ein intensiver Geruch nach Isonitril auftritt und der Körper nach einigen Wochen sich in eine braune halbfeste Masse verwandelt. Bei 227° fängt die Base ohne Farbenveränderung zu sieden an und geht bei dieser Temperatur die Hauptmasse derselben über. Das Destillat ist beinahe farblos und besitzt einen an Aldehyd erinnernden, aber zugleich basischen Geruch und gibt nur äusserst schwache Reaktion auf Anilin mit Chlorkalk.

Nach 12stündigem Stehen in Kältemischung hatten sich sehr schöne, gut ausgebildete Prismen gebildet, welche mit Alkohol gewaschen, den Schmelzpunkt 97° zeigten. Die Base lässt sich demnach ohne Zersetzung destillieren. Nach einigen Tagen war der ganze Inhalt des Gefässes zu einer harten Krystallmasse erstarrt.

Beim Kochen mit Wasser erweist sich das Valerylidenanilin als sehr widerstandsfähig. Es schmilzt, erstarrt beim Abkühlen wieder sehr rasch krystallinisch und zeigt sodann den bekannten Schmelzpunkt.

Nachdem 10 g desselben mit Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt worden waren, krystallisierte die Base beim Erkalten aus und wurden 8 g rein zurückgewonnen. In diesem Falle war etwas Anilin nachweisbar geworden.

Mit Wasserdämpfen ist der Körper flüchtig wahrscheinlich unter Dissociation. Längeres Erhitzen im Rohr führt zum Zerfall.

Es wurden 5 g während 36 Stunden auf 300° erhitzt. Das Produkt bildete ein braungelbes, dünnflüssiges Oel, welches nicht erstarrte. Beim Destillieren mit Wasserdampf ging fast die gesamte Menge als Oel über und hinterblieb nur eine geringe Menge Harz. Im Destillat war Anilin in sehr

grosser Menge nachweisbar. Eine minimale Menge im Kühlrohr ausgeschiedener Krystalle ergab den Schmelzpunkt 97°.

Auch in wässeriger Lösung entstand die Base. Es wurde reines Anilin in Wasser gelöst und dazu tropfenweise die berechnete Menge Aldehyd gesetzt. Sofort entstand eine milchige Trübung, der Aldehyd verschwand. Nach längerem Schütteln und starker Abkühlung waren in der Flüssigkeit schneeweisse Ballen von krystallinischer Beschaffenheit bemerkbar. Der Schmelzpunkt des gereinigten Körpers war 97°.

Gegen Alkalien ist Valerylidenanilin ausserordentlich beständig. Mit Kalilauge (1 : 3) längere Zeit gekocht, schmilzt es und wird dabei durchaus kein Geruch nach Aldehyd wahrgenommen. Beim Erkalten krystallisiert es unverändert aus. Anilin ist nicht nachweisbar.

Aehnlich ist das Verhalten gegen Ammoniak. Die Base schmilzt natürlich nicht, solange noch Ammoniak fortsiedet. Anilin ist nicht nachweisbar.

Obwohl seinerzeit von H. Schiff[1]) und in der Folge von E. von Lippmann und Strecker[2]) die Base als eine tertiäre bereits angesprochen worden war, liess die sekundäre Natur anderer im hiesigen Laboratorium gleichzeitig in Untersuchung gezogener krystallisierter Basen dieser Art[3]), die Erbringung des strengen Beweises für die tertiäre Natur der vorliegenden unabweislich erscheinen.

Die Base wurde mit Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf 130° erhitzt. Sie löste sich allmählig auf; Erwärmung war deutlich bemerkbar. Beim Zersetzen des Anhydrides mit Wasser schied sich ein orangegelbes Oel ab, das getrocknet nicht erstarrte. Es reagierte nicht auf Chlorkalklösung. Nach einigen Tagen stellte es eine zähe, fadenziehende Masse dar, in welcher sich einzelne Krystalle befanden. Da angenommen werden konnte, dass der durch eingetretene Spaltung der Base entstandene Aldehyd die

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. III. p. 343.

[2]) l. c.

[3]) B. B. XXV. 2029 und 2033.

Krystallisation verzögere, wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei Aldehydgeruch deutlich auftrat. Der Rückstand wurde nach dem Trocknen mit Petroleumäther versetzt, wodurch sofort Trübung und gleich darauf Krystallbildung in reichlicher Menge auftrat. Das Pulver lieferte aus Benzol umkrystallisiert farblose seidenglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 114°. Bei 295° destillierte der Körper unzersetzt. Seine Unveränderlichkeit beim Kochen mit Salzsäure (1 : 1), die Verseifbarkeit mit alkoholischem Kali, das Auftreten von Isonitrilgeruch nach Zusatz von Chloroform liessen denselben als Acetanilid hinreichend karakterisiert erscheinen.

Die Ausbeute entsprach beinahe quantitativ der angewendeten Menge Basis.

Nach der Schotten-Baumann'schen Methode wurde in grosser Menge ein in seideglänzenden Blättchen krystallisierendes Produkt erhalten, welches den Schmelzpunkt 163° besass, unzersetzt destillierte, mit wässerigen Säuren und Alkali gekocht unverändert blieb und daher Benzanilid darstellte. Es mag bemerkt werden, dass obiger Schmelzpunkt im Gegensatz zu dem von Wallach und Hoffmann[1]) zu 160—161° erhaltenen, auch bei dem zur Kontrole aus Anilin und Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann dargestellten Produkt gefunden wurde.

Beim Behandeln der verdünnten, alkoholisch-salzsauren Lösung der Base mit Natriumnitrit trat vollständige Zersetzung ein.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Methode von Raoult ergab die Zahl 320. Das doppelte Molekül hat den Wert 322.

Es liegt also eine bimaleculare tertiäre Base vor, ein Polymeres des einfachen Anhydrovaleraldehydanilins von der Formel:

$$[C_6H_5 — N = CH — CH_2 — CH — (CH_3)_2]_2.$$

II. Reduktion des Isovalerylidenanilins.

Es war zu erwarten, dass die Base sich bei Anwendung geeigneter Reduktionsmittel in das Hofmann'sche Isomylanilin[2]) würde verwandeln lassen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 184/80. [2]) Ann. Chem. Pharm. 74/153.

Zunächst wurde Zinkstaub und Salzsäure verwendet, in der Annahme, dass durch energische Kühlung die Clinaldisierung grösstenteils verhindert werden würde.

Die Base wurde in concentrierter HCl gelöst, mit einer Mischung von Eis und Kochsalz gekühlt und langsam Zinkstaub eingetragen. Die Wasserstoffentwicklung war eine äusserst träge. Der Zinkstaub umhüllte sich mit einer zähen harzigen Masse und wurde dadurch teilweise wirkungslos. Das Reaktionsprodukt ergab eine sehr grosse Menge von Pikrat vom Schmelzpunkt 186°, welcher dem der Spady'schen Base[1]): α Isobutyl- und β-Isopropylchinolin zukommt. Die stark verdünnte salzsaure Lösung des ersteren gab mit salpetrigsaurem Kali nur eine ganz geringe Menge eines hellgelben Oeles.

Kein besseres Resultat wurde erzielt, als man die Base mit Alkohol versetzte, Salzsäuregas unter Kühlung einleitete und zur so erhaltenen Lösung granulirtes Zink gab.

Bei Anwendung von Zinkstaub und Eisessig wurde eine Base erhalten, welche nur Spuren von Anilin enthielt. Beim Destillieren derselben gingen vor 240° nur wenige Tropfen eines Oeles über, welches Anilin in beträchtlicher Menge enthielt. Zwischen 242—250° destillierte fast nichts über; demnach konnte sich keine nennenswerte Menge Amylanilin gebildet haben. Das Thermometer stieg rasch bis 260° und 280° wobei ein in der Vorlage fast sofort erstarrendes Oel überging.

Die Krystalle waren blättrig und zeigten gereinigt den Schmelzpunkt 114°. Sie gaben mit Kali gekocht kein Anilin, ebensowenig beim Erhitzen mit HCl (1 : 1). Durch Kochen mit alkoholischem Kali und Chloroform aber trat intensiver Isonitrilgeruch auf: Verhältnisse, welche vollkommen dem Acetanilid entsprechen.

Von 280° an sank das Thermometer, indem Zersetzung eintrat. Der Rückstand stellte eine zähe, fadenziehende

[1]) B. B. XVIII. 3376 und Inaug.-Dissertation.

Masse dar, die beim Erkalten glashart und rissig wurde und nicht mehr untersucht wurde.

Das vor dem Acetanilid übergehende Oel enthielt ausser Anilin noch Chinaldinbase. Es wurde ein bei 186° schmelzendes Pikrat daraus erhalten.

Wenn man die Anhydro-Base längere Zeit mit Eisessig kocht, erhält man ein Pikrat vom Schmelzpunkt 186°. Demnach ist auch Essigsäure befähigt zu chinaldisieren.

Das Resultat des Versuches war also ein negatives und führte der Hauptsache nach zu Acetanilid, neben einer geringen Menge der Spady'schen Base. Nach diesen Versuchen konnte es nicht zweifelhaft sein, dass saure Reduktionsmittel nicht zum Ziele führen würden. Es wurde daher die Wirkung alkalischer versucht.

Das beste Resultat lieferte folgendes Verfahren:

Reduktion des Valerylidenanilins mit Natrium in amylalkoholischer Lösung.

20 g Base wurden in der Wärme in 200 g Amylalkohol gelöst und zur kochenden am Rückflusskühler befindlichen Lösung 20 g Natrium in Scheiben gegeben. Es fand energische Wasserstoffentwicklung statt. Nach ½ Stunde war alles Natrium gelöst und die anfangs gelbe Lösung wurde farblos. Das Reaktionsprodukt gab mit Chlorkalk keine Blaufärbung, sondern eine bräunliche, wie Dimethylanilin. Beim Destillieren ging nach Entfernung des Alkohols die grösste Menge zwischen 240—260° über. Sehr wenig von da bis 320°. Erstere Fraktion löste sich in verdünnter Salzsäure fast vollständig. Unter Anwendung von Kühlung und Verdünnung wurde nun das Nitrosoprodukt dargestellt. Es ist mit Wasserdampf schwer flüchtig.

Sodann wurde die Base durch Kochen mit Zinn und Salzsäure regeneriert und fraktioniert.

Der Siedepunkt lag entsprechend den Angaben Spady's[1]) zwischen 242 und 244°.

[1]) B. B. XVIII. 3377.

0,1305 g Substanz lieferten 10,4 ccm Stickstoff bei 17° und 720 mm.

Berechnet für: $C_{11}H_{17}N$.	Gefunden
N = 8,52 %	8,75 %

Aus einem Teil der Base wurde die Acetylverbindung dargestellt und der bei 278° übergehende Anteil zur Analyse gebracht.

0,1560 g lieferten 9,7 cm Stickstoff bei 15° und 722 mm.

Berechnet für: $C_{13}H_{19}NO$.	Gefunden
N = 6,82 %	6,89 %

Der Umstand, dass Spady seine als Nebenprodukt bei der Darstellung von α-Butyl-β-Isopropylchinolin erhaltene sekundäre Base nicht in allen Punkten mit dem Hofmann'schen Amylanilin[1]) identifizieren konnte, liess es interessant erscheinen, die Ursachen hievon kennen zu lernen.

Zu dem Zwecke wurden 20 g Anilin mit 30 g Jodamyl 5 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Filtrat vom ausgeschiedenen jodwasserstoffsauren Anilin nach Angabe behandelt und fraktioniert ergab nach Abzug des Vorlaufes folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 235—250°; kleinste Menge mit Spuren von Anilin;
2. Fraktion von 250—265°; grösste Menge;
3. Fraktion 265—280°.

Fraktion 1 löste sich vollkommen in concentrierter Salzsäure; Fraktion 2 ergab eine geringe Ausscheidung eines krystallisirten Salzes; Fraktion 3 sehr bedeutende Mengen davon neben einem auf der Flüssigkeit schwimmenden Oel, das später auch erstarrte. Hieraus ergab sich von vorne herein die Wahrscheinlichkeit, dass in dem in Salzsäure löslichen Teile allein das Amylanilin zu suchen sei, da das von Hofmann mit dem Siedepunkt 258° belegte Amylanilin sich in den Fraktionen 1 und 2 befand.

Es konnte aus den gereinigten ersten zwei Fraktionen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 74/153.

ca. $^1/_3$ an dem zwischen 242 und 244° siedenden Produkt isoliert werden. Es entsteht demnach bei der Darstellung nach Hofmann neben Amylanilin auch Diamylanilin und dürfte der Siedepunkt 258° einem Gemisch beider angehören.

Behandlung des Valerylidenanilins mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung.

Die Anwendung von Aethylalkohol führte nicht zum Amylanilin, sondern zu einem andern Reduktionsprodukt, welches nachfolgend beschrieben wird. 20 g Base wurden in 100 g absolutem Alkohol suspendiert und dazu 12 g Natrium in Scheiben allmählig gegeben. Die Wasserstoffentwicklung war sehr energisch. Die Base löste sich nur sehr langsam auf. Zuletzt war die Flüssigkeit braun geworden. Nachdem das Alkoholat durch Zusatz von Wasser zersetzt worden war, wurde die Base mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten desselben wurde der Rückstand alsbald fest. Die Krystalle zeigten mit Alkohol gewaschen den Schmelzpunkt 97°. Die Einwirkung des Reduktionsmittels hatte also in nicht genügender Weise stattgefunden.

Es wurde demnach das Ganze mit 100 g Alkohol versetzt und noch 15 g Natrium zugegeben. Nach dieser Behandlung wurde die Base auch nach mehrtägigem Stehen nicht mehr fest. Von der Annahme ausgehend, dass Amylanilin entstanden sei, wurde nun das Produkt mit Wasserdampf destilliert. Hiebei ging aber nur eine sehr geringe Menge anilinhaltigen Destillates über. Der weitaus grösste Teil blieb nach 3stündigem Destillieren als ein dickes, in Kugeln geformtes Oel zurück. Dasselbe löste sich beim Kochen mit Salzsäure (1 : 1) erst nach längerer Zeit. Von einer geringen Menge Harz wurde filtriert und mit Tierkohle gekocht. Beim Destillieren krystallisierte ein Teil des Salzes schon auf dem Filter aus. Dasselbe stellte kleine, wohl ausgebildete, zu Wärzchen vereinigte, grünlich gefärbte Nadeln dar, welche sich durch ihre ausserordentlich geringe Löslichkeit in Wasser und Salzsäure auszeichneten. Durch Kochen mit Alkohol wird dieses Salz in Lösung gebracht und krystalli-

siert daraus in prachtvollen, glasglänzenden, dicken Prismen. Oefteres Umkrystallisieren führt zu einem durch Oxydationswirkungen grünlich gefärbten Produkt. Die diesem Salz entsprechende Base konnte kein Amylanilin sein, da sie sich mit Wasserdämpfen als nichtflüchtig erwies und das salzsaure Salz des letzteren in Salzsäure löslich ist.

Dass sie aber auch nicht Diamylanilin war, wie angenommen werden konnte, beweist die nachfolgende Analyse des Salzes und der Umstand, dass die Base, wie vorgreifend erwähnt werden will, eine sekundäre ist.

In der Folge wurde die Darstellung durch Anwendung grösserer Mengen von Natrium (20 g auf 20 g Base) vereinfacht und auch für die Gewinnung des Salzes eine bessere Methode ermittelt.

Nachdem durch Destillation mit Wasserdampf alle flüchtigen Anteile entfernt waren, wurde die Base mit Aether aufgenommen und in die getrocknete Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Hiebei fiel alsbald eine schmierige, hellbraune Masse aus; später setzte sich ein fast weisses, deutlich krystallisiertes Salz fest an die Gefässwand an. Wurde nun der Aether abgegossen, so erstarrte nach kurzer Zeit die ganze Masse kristallinisch. Schneller wird dies erreicht, wenn man dieselbe mit Wasser übergiesst.

Als beste Reinigungsmethode ergab sich Umkrystallisieren aus heissem Alkohol. Beim Erkalten fällt das Salz sehr rasch als schneeweisses Krystallmehl nieder. Die Ausbeute ist beträchtlich. Aus 40 g Schiff'scher Base wurden 39 g reines Salz erhalten.

Dasselbe besitzt den Schmelzpunkt 198—200°.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Berechnet für: $C_{22}H_{34}N_2Cl_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C =	73,23 %	73,44 %	73,83 %	
H =	9,15	9,07	9,15	
N =	7,76	7,99	7,94	
Cl =	10,12	9,94	10,04	9,96 %

Die freie Base lässt sich ohne Zersetzung destillieren. Zwischen 300 und 315° geht der grösste Teil als farbloses Oel über, welches bei niedriger Temperatur einen dicken Syrup darstellt und nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Nachfolgende Versuche erweisen den sekundären Karakter der Verbindung.

Acetylderivat. 5 g Base wurden mit 6 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang gekocht. Als das Reaktionsprodukt mit Wasser geschüttelt wurde, schied sich eine deutlich krystallinische, hellbraune Masse ab, welche aus Petroläther umkrystallisiert wohlausgebildete kurze, dicke, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 132° lieferte.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1929 g Substanz lieferten 0,5441 g Kohlensäure und 0,1630 g Wasser.

0,2080 g Substanz lieferten 13,78 cm Stickstoff bei 21,8° und 717 mm.

II. 0,2794 g Substanz lieferten 17,5 cm Stickstoff bei 13,5° und 724 mm.

Berechnet für: $C_{26}H_{36}N_2O_2$		Gefunden I.	II.
C =	76,47 %	76,92 %	
H =	8,82	9,33	
N =	6,86	7,11	7,044 %

Benzoylprodukt. Dasselbe wurde nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt. Aus der benzolischen Lösung krystallisierte der Körper in harten an den Gefässwänden fest anhaftenden Krusten und Schollen, welche aus Petroläther umkrystallisiert wasserklare Tafeln vom Schmelzpunkt 133—134° darstellten.

I. 0,2440 g Substanz gaben 0,7276 g Kohlensäure und 0,19675 g Wasser.

II. 0,2500 g Substanz gaben 15,4 cm Stickstoff bei 14° 720 mm.

Berechnet für: $C_{29}H_{36}N_2O$		Gefunden I.	II.
C =	81,308 %	81,31 %	
H =	8,81	8,95	
N =	6,54		6,87 %

Die Verbindung löst sich in salzsaurem Alkohol in der Wärme. Versetzt man die erkaltete, mit verdünntem Alkohol versetzte Lösung in der Kälte mit Natriumnitrit, so fällt ein Nitrosoprodukt als grüngelbes Oel, aus welchem die Verbindung auf Zusatz von wenig Petroläther in tafelförmigen Krystallen erkalten wird. Zur Reinigung werden diese in Chloroform gelöst. Tierkohle hält ein grünes Harz zurück und nach Zugabe von Petroläther krystallisiert der Körper in hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 118° aus. Er gibt die Liebermann'sche Reaktion.

0,1725 g Substanz lieferten 15,1 ccm Stickstoff bei 20,5° und 715 mm.

Berechnet für: $C_{29}H_{35}N_3O_2$	Gefunden
N = 9,19 %	9,56 %

Nitrosoprodukt. Löst man das salzsaure Salz der Base in siedendem Alkohol und versetzt mit wenig verdünnter Salzsäure, so kann man entsprechende Verdünnung mit Wasser herstellen, ohne dass Ausscheidung erfolgt. Gibt man zu dieser stark abgekühlten Lösung Nitrit, so wird ein grüngelbes Oel abgeschieden, dem durch Ausschütteln mit Petroläther ein aus diesem Mittel in concentrisch gruppierten Nadeln krystallisierenden Körper entzogen werden kann. Derselbe hat den Schmelzpunkt 83—84° und gibt die Liebermann'sche Reaktion.

0,0773 g Substanz gaben 10,0 cm Stickstoff bei 17° und 724 mm.

Berechnet für: $C_{22}H_{30}N_4O_2$	Gefunden
N = 14,62 %	14,359 %

Die neue Base besitzt, wie an ihren Derivaten bewiesen ist, also zwei sekundäre Stickstoffatome.

In dem Acetylderivate sind beide Wasserstoffatome der Imidogruppen ersetzt, in Benzoylderivate nur eines; das zweite kann durch die Nitrosogruppe vertreten werden. Das Nitrosoprodukt enthält zweimal das Radikal NO.

Eine Base mit zwei Imidstickstoffen konnte sich nur von einem bimolecularen Ausgangsprodukt ableiten; denn andern Falls hätte man nur Amylanilin erhalten können.

Die Temperatur des siedenden Alkohols war nicht hoch genug, um das Doppelmolekül zu spalten; bei Anwendung von Amylalkohol jedoch vollzog sich diese Spaltung infolge der höheren Temperatur und führte zum Amylanilin.

Was die Konstitution der reduzierten complexen Base anlangt, so konnte angenommen werden, dass die ursprünglich tertiäre Base zunächst in eine einfach sekundäre von der Form, wie sie für das Aethylidenanilin [1]) nachgewiesen wurde, überging:

$$C_6H_5 - N = CH - CH - CH - (CH_3)_2$$

$$C_6H_5 - NH - CH - CH_2 - CH - (CH_3)_2$$

und dann weiter reduziert wurde zu:

$$C_6H_5 - NH - CH_2 - CH - CH - (CH_3)_2$$

$$C_6H_5 - NH - CH - CH_2 - CH\,(CH_3)_2$$

Die Analysen der Derivate stimmen auf diese Formel in befriedigender Weise.

III. Einwirkung von Schwefelwasserstoff u. Schwefelkohlenstoff.

Diese Agentien führten nicht zu isolierbaren Additionsprodukten. Als über die trockene Base Schwefelwasserstoff, welcher sorgfältig getrocknet war, bei gewöhnlicher Temperatur geleitet wurde, erweichte dieselbe alsbald und zerfloss zu einem gelblich gefärbten Oel, welches den Geruch nach Thioaldehyd in hohem Grade besass und eine grosse Menge von freiem Anilin enthielt. Mit Wasserdampf ging das Oel ohne erheblichen Rückstand zu hinterlassen über. Es scheint demnach nach der Addition sogleich der Zerfall in die Componenten eingetreten zu sein.

Schwefelkohlenstoff wirkt auf die Base bei Wasserbadtemperatur nur wenig ein. Der grössere Teil derselben konnte zurückgewonnen werden. Beim Erhitzen im Rohr auf 120° ist nach 3 Stunden die Zersetzung vollständig. Der Röhren-

[1]) Eckstein in der Abhandlung von W. von Miller und J. Plöchl B. B. XXV. 2029.

inhalt bestand aus einer tiefbraunen von blättrigen Krystallen durchsetzten Masse, welche stark nach Schwefelwasserstoff roch und nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs blätterig erstarrte. Der Körper erwies sich als Sulfocarbanilid mit dem Schmelzpunkt 153°.

IV. Einwirkung von Brom, Jod, Jodäthyl.

Brom und Jod wirken auf die Lösungen der Base in Benzol energisch ein. Das Brom verschwindet sehr bald. Es fällt ein fast weisser Niederschlag aus, der aber amorph und schmierig ist. Nach kurzer Zeit tritt massenhafte Bromwasserstoffentwicklung ein, indem nun Substition stattfindet. Ein krystallisiertes Produkt liess sich nicht isolieren. Die Einwirkung von Jod führt der Hauptsache nach ebenfalls zu Schmieren und konnten nur minimale Mengen eines in goldgelben Nadeln krystallisierenden Körpers, der jodhaltig ist, gewonnen werden. Wird die Base mit Jodäthyl im Rohr einige Stunden auf 130° erhitzt, so erhält man einen braunroten Syrup, aus dem Petroläther, ein aus strohgelben Krystallnadeln bestehendes Produkt abschneidet. Durch Lösen in absolutem Alkohol und Zusatz von Petroläther lässt es sich reinigen und besitzt dann den Schmelzpunkt 189—190°.

Die Analysen ergaben einen Gehalt von 36,57 bis 46,65 % Jod, während das Jodäthylat 39,97 % verlangt.

Es lag also kein einheitliches Produkt vor.

V. Addition von Blausäure.

Nachdem durch die vorausgegangenen Untersuchungen bewiesen worden war, dass die Base befähigt ist, Additionsreaktionen einzugehen, war es nicht unwahrscheinlich, dass auch Blausäure aufgenommen werden würde, da dasselbe Verhalten schon bei den analog zusammengesetzten Hydramiden[1]) beobachtet worden ist.

[1]) l. c.

Einwirkung von absoluter Blausäure.

Trägt man in überschüssige absolute Blausäure die Base portionenweise ein, so löst sich dieselbe bei öfterem Umschütteln ziemlich rasch auf; die Lösung ist farblos und setzt beim Verdunsten eine reichliche, aus langen Nadeln bestehende Krystallmasse ab, welche von einem anhaftenden dicken Oel durch kalten Alkohol leicht zu befreien ist.

In Aether, Benzol, Chloroform ist sie in der Kälte sehr leicht, in Alkohol in der Wärme leicht, in heissem Petroläther ziemlich schwer löslich und krystallisiert aus letzterem ganz besonders schön in centimeterlangen Nadeln.

Der aus Benzol umkrystallisierte Körper stellt lange, dünne, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkte 67° dar. Er verbrennt mit Kupferoxyd sehr leicht.

I. 0,23195 g Substanz lieferten 0,6533 g Kohlensäure und 0,1868 g Wasser.
0,11439 g Substanz lieferten 15,8 ccm Stickstoff bei 20° und 713 mm.
II. 0,10961 g Substanz lieferten 11,7 ccm Stickstoff bei 18,8° und 722 mm.

Berechnet für: $C_{12}H_{16}N$		Gefunden I.	II.
C	= 76,59%	76,78%	
H	= 8,51	8,94	
N	= 14,89	14,93	14,95%

Es lag also das Nitril der α-Anilido-i-butylessigsäure von der Form

$$C_6H_5N - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH_2}} - CH - (CH_3)_2$$

vor.

Mit Wasserdämpfen ist dasselbe grösstenteils unzersetzt flüchtig und erstarrt in der Vorlage zu sehr schönen feinen Nadeln vom angegebenen Schmelzpunkte. Dem von der Darstellung zurückgebliebenen, nicht mehr krystallisierenden Oel konnte in Folge dieser Eigenschaft die Gesamtmenge des noch vorhandenen Nitriles entzogen werden, während ein gelbes Harz in beträchtlicher Menge zurückblieb.

Man kann das Nitril, ohne dass Zersetzung eintritt, destillieren. Bei 210° beginnt es zu sieden, geht bis 230° über und erstarrt in der Vorlage sehr bald krystallinisch. Der Schmelzpunkt des gereinigten Produktes ist 67°.

In konzentrierter Salzsäure ist das Nitril auch beim Erwärmen unlöslich. Das Salz besitzt den Schmelzpunkt 140—145° und dissociiert beim Knochen mit Wasser.

Verseifung des Nitrils. Die Ueberführung in das Amid gelingt leicht nach der Methode von Tiemann[1]). Das fein gepulverte Nitril wird in das 4—5fache Volumen concentrierter Schwefelsäure eingetragen. Durch Zerdrücken der sich bildenden Klumpen wird rasch und, ohne dass merkliche Färbung eintritt, Lösung erzielt. Nach 1tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur löst sich eine Probe in Wasser klar auf. Man giesst nun in viel Wasser und neutralisiert mit Ammoniak. Es fällt hiebei ein rein weisser Niederschlag, der teilweise zu einem Oele zusammenschmilzt, welches an der Oberfläche der Flüssigkeit in grossen Schollen erstarrt.

Dieser Körper löst sich in Alkohol und Chloroform in der Kälte sehr leicht, in Aether und Benzol beim Erhitzen, in Petroläther auch in der Hitze sehr schwer.

Sowohl aus Aether als auch aus Benzol erhält man ihn in grossen, monoklinen Prismen.

Der Schmelzpunkt des aus Benzol erhaltenen Produktes ist 106—107°.

I. 0,32045 g Substanz gaben 0,8206 g Kohlensäure und 0,2639 g Wasser.

II. 0,0745 g Substanz gaben 9,8 ccm Stickstoff bei 15° und 707 mm.

Berechnet für: $C_{12}H_{18}N_2O$		Gefunden	
		I.	II.
C	= 69,90 %	69,83 %	
H	= 8,73	9,14	
N	= 13,59		13,48 %

[1]) B. B. XV. 2030.

Es war also das Amid der α-Anilido-i-butylessigsäure

$$C_6H_5 - N(H) - CH(CONH_2) - CH_2 - CH - (CH_3)_2$$

entstanden.

Darstellung der Säure. Die Ueberführung in Säure gelingt leicht durch Kochen des Amides mit concentrierter Salzsäure. Das fein gepulverte Amid wurde mit dieser Säure auf freiem Feuer erhitzt. Nach ¼ stündigem Kochen erhält man eine klare, farblose Lösung, die sich mit Wasser in jedem Verhältnis ohne Ausscheidung verdünnen lässt. Mit Ammon und Kali erhält man weisse Niederschläge, die sich im Ueberschuss des Alkalis lösen.

Es wurde nun die salzsaure Lösung mit viel Wasser verdünnt und mit essigsaurem Natron versetzt, bis Tropäolinpapier nicht mehr reagierte. Hiebei fiel ein sehr voluminöser, schneeweisser krystallinischer Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und getrocknet ein rein weisses, mehliges Pulver darstellte. Dasselbe löst sich in der Kälte sehr leicht in Aether, absolutem Alkohol und Chloroform; schwer in kaltem Benzol und Petroläther; leicht in heissem Benzol. Aus letzterem umkrystallisiert bestand der Körper aus sehr kleinen Tafeln von quadratischer bis rhombischer Form, oder wenn rasch ausgefallen, aus kleinen, wetzsteinartigen, büschelig gruppierten Krystallen vom Schmelzpunkt 168—170°. Durch öfteres Umkrystallisieren zersetzt sich die Säure.

0,1850 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 14,5° und 718 mm.

Berechnet für: $C_{12}H_{17}NO_2$	Gefunden
$N = 6{,}76\,\%$	7,08 %

Es liegt demnach die α-Anilido-i-butylessigsäure:

$$C_6H_5N(H) - CH(COOH) - CH_2 - CH - (CH_3)_2$$

vor.

Indirekte Darstellung des Nitrils.

Ausserordentlich leicht und in quantitativer Ausbeute wurde das Nitril in der Weise erhalten, dass man reines

Anilin (1 Mol.) mit dem doppelten Volumen Aether verdünnte, dazu einen Ueberschuss von absoluter Blausäure gab und Aldehyd (1 Mol.) tropfenweise unter Kühlung eintrug. Nach ca. 20 Minuten hatte sich die farblose Flüssigkeit mit einem Haufwerk von verfilzten bis 1,5 cm langen, dünnen Nadeln erfüllt; das Filtrat von diesen erstarrte alsbald zu einem Krystallkuchen, der mit Petroläther gewaschen ohne Mühe rein zu erhalten war und den Schmelzpunkt 67° ergab.

Einwirkung von wässeriger Blausäure.

In der Hoffnung, dass es gelingen werde, auch mit nicht aus dem Wasserbade destillierter Blausäure von 39—41% das Nitril zu erhalten, wurde in solche reine, aus Aether umkrystallisierte Base eingetragen. Dieselbe blieb längere Zeit unverändert. Erst nach ½ Stunde begann sie nach öfterem Schütteln, teigig zu werden und schmolz allmählig zu einem zähflüssigen, dickem Stärkekleister nicht unähnlichen Magma zusammen. Das Produkt, welches über Nacht gestanden hatte, zeigte sich am Morgen konsistent und von Krystallen durchsetzt. Es wurde der flüssige Teil zum Verdunsten hingestellt. Die feste Masse mit wenig Alkohol verrieben und abgesaugt, lieferte rein weisse, stark lichtbrechende Krystalle. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol, in dem der Körper schwerer löslich ist, als das eben besprochene Nitril, wurde der konstante Schmelzpunkt 136° erhalten. Er stellt grosse Prismen von starkem Lichtbrechungsvermögen dar und ist im Gegensatze zum Nitril vom Schmelzpunkt 67° mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

I. 0,2243 g Substanz lieferten 0,6515 g Kohlensäure und 0,1950 g Wasser.

II. 0,2440 g Substanz lieferten 26,0 ccm Stickstoff bei 11° und 722 mm.

III. 0,1340 g Substanz lieferten 14,5 ccm Stickstoff bei 15° und 720 mm.

Berechnet für: $C_{23}H_{31}N_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C =	79,03%	79,21%		
H =	9,60	9,65		
N =	12,03		12,13%	12,04%

Es liegt also auch nach der Analyse ein anderer Körper vor als das einfache Nitril.

Die Mutterlauge schied auf Zusatz von Petroläther nach einander noch drei Krystallisationen ab, welche aus siedendem Alkohol, in dem sie abnehmend schwer löslich sind, zuerst in Blättern, dann in feinen Nadeln krystallisierten, die Schmelzpunkte 128—130, 120 bezw. 107° besassen und demnach Gemenge des vorerwähnten mit einem niedriger schmelzenden Körper waren.

Es blieb nicht zweifelhaft, welcher Natur dieser letztere sei; denn als die syrupöse Mutterlauge von diesen Krystallen mit Wasserdampf destilliert wurde, erstarrte der Inhalt der Vorlage nach kurzer Zeit zu einem dicken, aus den bekannten feinen Nadeln des einfachen Nitrils bestehenden Brei. Schmelzpunkt 67°.

Es hatten sich also bei der Einwirkung von wässeriger Blausäure auf die Base zwei Körper gebildet, das einfache Nitril und zwar in grösserer Ausbeute und in geringerer der neue Körper.

Dieser zeigt ausser den bereits erwähnten noch einige Eigenschaften, welche ihn bestimmt von ersterem unterscheiden. In concentrierter Salzsäure löst er sich schon in der Kälte; in Schwefelsäure mit roter Farbe. Erst nach 5—6 Tagen lässt sich diese Lösung ohne beträchtliche Ausscheidung mit Wasser verdünnen. Alkali scheidet eine gelbbraune schmierige Masse ab, aus der durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Aether unter Zuhilfenahme von Tierkohle eine geringe Menge von gut ausgebildeten prismatischen Krystallen erhalten wurde, die den Schmelzpunkt 106—107° besassen, also auf das Amid hinwiesen.

Man hoffte ihn durch Behandeln mit absoluter Blausäure in das einfache Nitril überführen zu können. Aber aus der im Rohr erhitzten Lösung krystallisierte er unverändert mit dem Schmelzpunkte 136°.

Gewissheit über die Konstitution der Verbindung wurde erhalten, als dieselbe destilliert wurde. Sie geht zwischen 200—230° über, also innerhalb derselben Grenzen wie das

Nitril vom Schmelzpunkt 67°. Dabei wird geringe Gasentwicklung wahrgenommen und es tritt starker Geruch nach Aldehyd auf. Das hellgelbe Oel erstarrt sehr bald krystallinisch. Anilin ist darin in sehr grosser Menge nachweisbar. Die leicht zu reinigenden Krystalle hatten den Schmelzpunkt 67°.

Die Analyse derselben ergab:

0,1015 g Substanz lieferten 14,0 ccm Stickstoff bei 17° und 704 mm.

Berechnet für: $C_{12}H_{16}N$.	Gefunden
N = 14,89 %	15,05 %

Es war demnach das einfache Nitril entstanden.

Erwägt man noch, dass der fragliche Körper in Chloroform gelöst sehr energisch Brom aufnimmt, so ergibt sich seine Konstitution leicht als die eines Mononitrils des bimolecularen Valerylidenanilins von der empirischen Formel:

$$C_6H_5N = CH - CH_2 - CH - (CH_3)_2 \,.$$
$$.\,C_6H_5\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}} - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH - (CH_3)_2$$

Beim Destillieren zerfällt er in das einfache Nitril und in einfaches Valerylidenanilin, welch letzteres grösstenteils zersetzt wird.

Man hat hier einen weiteren Beweis für die Annahme erhalten, dass das feste Valerylidenanilin einen Komplex aus zwei Molekülen einfacher Base darstellt.

Die wässerige Blausäure hatte einerseits das Doppelmolekül nicht zu spalten vermocht und andererseits sich nur einmal an dasselbe angelagert.

Durch die Arbeiten von Geigy[1]) bot sich inzwischen Gelegenheit, die Frage der Konstitution des Valerylidenanilins von einer anderen Seite zu beleuchten.

Autor hatte durch Kondensation von Formaldehyd mit Anilin bei Gegenwart von Alkali ein flüssiges Anhydroformaldehydanilin erhalten, welches Additionsreaktionen eingeht und sich leicht polymerisiert.

[1]) Patentschrift.

Es war nun zu untersuchen, ob ein derartiges Produkt auch hier zu erhalten sein würde.

Eigenschaften des Valerylidenanilins dargestellt nach Geigy.

40 g Anilin wurden mit 20 g Alkohol (98 %) und 20 g Natronlauge (20° B.) versetzt und dazu rasch 38,5 g Aldehyd gegeben. Die Reaktion war energisch. Die Base wurde mit Aether aufgenommen und diese Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels stellte das Produkt ein hellgelbes Oel dar, welches, sich selbst überlassen, nach 8 Tagen nicht fest geworden war. Es enthält eine geringe Menge unverbrauchten Anilins. Bei der Destillation scheint es zersetzt zu werden. Es konnte kein bestimmter Siedepunkt ermittelt werden. Das Destillat gab sehr starke Anilinreaktion und besass Aldehydgeruch. Es ist demnach die einfache Base sehr labil, während die bimolekulare, wie erwähnt, sich ohne stärkere Zersetzung destillieren lässt. Nach 14 Tagen hatten sich in der nicht destillierten Base einige sehr grosse wasserhelle Prismen vom Schmelzpunkt 97° gebildet, und nach 4 Wochen war fast der ganze Inhalt des Gefässes zu grossen Krystallen erstarrt.

Die frisch dargestellte Base gibt, mit concentrierter Blausäure behandelt, das einfache Nitril in besserer Ausbeute als die komplexe. Die dort erwähnten Schmieren treten hier nicht auf und kommt die Ausbeute an Nitril derjenigen nahe, welche bei der Darstellung auf indirektem Wege erhalten wurde, wo die Bildung der komplexen Base ausgeschlossen ist. Mit wässeriger Blausäure liefert sie natürlich nur das Nitril vom Schmelzpunkt 67°.

Es war interessant zu untersuchen, ob man auch nach der alten Art der Darstellung die einfache Base erhalten könne. Mehrfach war bemerkt worden, dass die Ausbeute an krystallisierter Base nicht immer gleich gut war und am Eingange dieser Betrachtungen wurde erwähnt, dass starke Abkühlung die Ausbeute verringerte. Das gleiche wurde später bemerkt, wenn man Aether zum Anilin setzte.

Es musste sich demnach im Filtrate von der krystallisierten die einfache Base vorfinden. Wurde dasselbe mit wässeriger Blausäure versetzt und so viel Alkohol zugegeben, dass Lösung stattfand, so trat nach kurzer Zeit Krystallbildung ein, jedoch infolge der Verdünnung und des Vorhandenseins von unverändertem Anilin nur in geringer Menge. Bei der nach dem Verdunsten des Alkohols vorgenommenen Destillation mit Wasserdampf erhielt man dagegen eine sehr grosse Menge des einfachen Nitrils vom Schmelzpunkt 67°.

Versetzt man das Anilin mit dem doppelten Volumen Aether und gibt unter starker Kühlung Aldehyd zu, so krystallisiert nach dem Verdunsten des ersteren die komplexe Base erst nach einigen Tagen und versetzt man sofort nach der Darstellung mit Blausäure, so erhält man das Nitril in ebenso guter Ausbeute wie aus der nach Geigy dargestellten Base.

Man ist also im Stande, nur durch Abkühlung und Verdünnung mit Aether die einfache Base zu erhalten, ohne sich der Geigy'schen Methode bedienen zu müssen.

VI. Einwirkung von schwefliger Säure.

Leitet man trockene schweflige Säure in eine Lösung von Valerylidenanilin in absolutem Aether, so tritt momentane starke Gelbfärbung auf und scheidet sich sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag in solcher Menge ab, dass die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt.

Die Reinigung vollzieht sich leicht durch Waschen mit Aether. Das Produkt stellt lange, sehr feine Nadeln dar, die bei 127—128° unter Entwicklung von schwefliger Säure schmelzen. An der Luft und im Exsiccator gibt dasselbe nach einigen Stunden diese Säure ab; daher wurde es rasch zur Analyse gebracht.

0,5302 g Substanz lieferten 0,3141 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{22}H_{30}N_2SO_2$	Gefunden
S = 8,29 %	8,13 %

Die Verbindung ist also das Salz der Anhydrobase von der Formel:

$$[C_6H_5N = CH - CH_2 - CH - (CH_3)_2]_2 . SO_2$$

Dasselbe ist im kaltem Wasser unlöslich, in heissem leicht löslich und krystallisiert beim Abkühlen sehr rasch und unverändert in sehr langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 127—128°.

Nach diesem Verhalten war zu erwarten, dass mit wässeriger schwefliger Säure dasselbe Salz zu erhalten sein würde. Als zu einer ätherischen Lösung der Base diese Säure gesetzt wurde, bildete sich unter Gelbfärbung beim Schütteln rasch ein krystallinischer Niederschlag von feinen langen Nadeln, die bei 127—128° unter Entwicklung von schwefliger Säure schmolzen.

0,86672 g Substanz lieferten 0,5209 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{22}H_{30}N_2SO_2$	Gefunden
S = 8,29%	8,25%

Man erhält also in beiden Fällen das gleiche Produkt.

H. Schiff, welcher zuerst die Möglichkeit der Bildung seiner Basen in sauren Lösungen lehrte[1]), vergleicht in einer späteren Abhandlung[2]) die durch Einwirkung von Sulfiten aromatischer Basen auf Aldehyde erhaltenen Körper mit den Bertagninischen und legt der Valeralverbindung die Konstitution:

$$SO_2, \quad 2(C_6H_7N), \quad 2(C_5H_{10}O)$$

bei. —

Es erschien nicht wahrscheinlich, dass hier nicht die Anhydrobase sich bilde.

Als zu einer Lösung von Anilin in überschüssiger wässeriger schwefliger Säure tropfenweise Valeraldehyd gegeben wurde, färbte sich die Flüssigkeit momentan gelb. Beim Umschütteln erstarrte sie infolge von Ausscheidung eines weissen Krystallbreies.

Mit Aether gewaschen und getrocknet schmolz der Körper bei 127—128° unter Entwicklung von schwefliger Säure.

[1]) Ann. Chem. Pharm, Suppl. III. p. 347 ff.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 140/129.

0,77015 g Substanz lieferten 0,4628 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{22}H_{30}N_2SO_2$	Gefunden
S = 8,29%	8,25%

Das erhaltene Salz ist also mit dem nach den erwähnten Methoden erhaltenen identisch.

Dass bei Ausschluss von Wasser sich noch weniger ein den Bertagnini'schen ähnlicher Körper gebildet haben würde, sondern das Anhydrid entstanden wäre, ist von vornherein klar.

Für die Bildung des letzteren wurde noch ein Beweis geliefert.

Das reine Sulfit wurde in Wasser suspendiert, mit verdünnter Natronlauge vorsichtig alkalisiert und die trockene ätherische Lösung der abgeschiedenen Base mit concentrierter Blausäure versetzt. Es trat bedeutende Erwärmung ein und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erstarrte der Rückstand zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse vom Schmelzpunkt 67°.

Es war also das Nitril des Valerylidenanilins entstanden.

VII. Chinaldisierung des Valerylidenanilins.

Das Studium der zahlreichen im hiesigen Laboratorium ausgeführten Synthesen alkylierter Chinoline hat in letzter Zeit zu einer von der bisherigen Auffassung des Reaktionsmechanismus abweichenden Anschauung geführt.

Das von O. Döbner und W. von Miller schon frühe[1]) beobachtete Auftreten monoalkylierter Aniline vom Typus des Aethylanilins liess die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass diese vielleicht den nach W. von Miller[2]) bei der Synthese entstehenden einfachen tertiären Basen von der Form des Schiff'schen Aethylidenanilins ihren Ursprung verdanken.

War diese Auffassung richtig, so mussten sich diese Basen als Ausgangsprodukte für Chinaldinsynthesen im weitesten Sinne verwenden lassen.

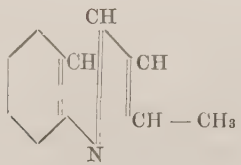
[1]) O. Döbner und W. von Miller B. B. XVI. 2464.

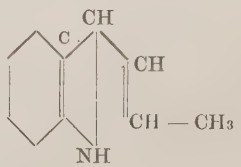
[2]) W. von Miller B. B. XXIV. 1725.

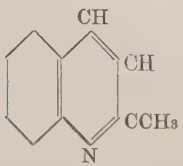
Die ausserordentlich energische Einwirkung, welche zwischen aromatischen Basen im freien Zustande einerseits und deren Salzen andererseits mit Aldehyden stattfindet, berechtigte, nachdem durch neuere im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche dargethan wurde, dass die Aldol- und Crotonaldehydbildung durchaus nicht in demselben Masse leicht durchführbar sind, zu der oben erwähnten Annahme, dass die Bildung der Schiff'schen Basen als erste Phase der Chinaldinbildung aufzufassen sei. Auf diese würde dann freier Aldehyd, der thatsächlich nach Eintritt der ersten Reaktion vorhanden ist, in der Weise einwirken, dass als zweite Phase der Reaktion Basen vom Typus des Crotonylidenanilins entstehen.

I. $C_6H_5N = CH - CH_3$. II. $C_6H_5N = CH - \begin{array}{l|l} CH & H_2 \\ \| & \\ CH & O \\ | & \\ CH_3 & \end{array}$

welche dann unter Ringschliessung zunächst das bihydrierte Chinaldin, dann unter Abspaltung von Wasserstoff Chinaldin liefern würden.

III. 

IV. 

V. 

$+ 2H_2$

Der auftretende Wasserstoff würde dann nach O. Döbner und W. von Miller zur Bildung von sekundären Basen verwendet werden. Thatsächlich sind von diesen Autoren

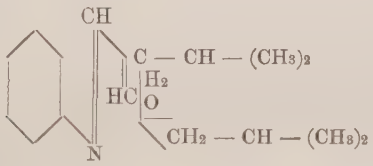
und anderen[1]) solche Basen neben den Chinaldinderivaten mehrfach isoliert worden.

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht soll am Valerydenanilin erbracht werden.

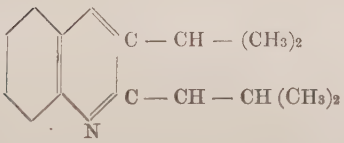
Aus ihm musste sich das von Spady[2]) auf direktem Wege erhaltene α-Isobutyl-β-Isopropylchinolin darstellen lassen nach folgendem Schema.

I. $C_6H_5 - N = CH - CH_2 - CH - (CH_3)_2$ [3])

II.



III.



1) Kondensation von Valeraldehydanilin mit Valeraldehyd und concentrierter Salzsäure.

1 Mol. (20 g) reiner Base vom Schmelzpunkt 97° wurde mit 50 g concentrierter Salzsäure versetzt und dazu 1 Mol. (10,6 g) Valeraldehyd langsam zugegeben.

Es trat keine Erwärmung ein. Der Aldehyd mischte sich zunächst nicht mit der salzsauren Flüssigkeit. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade trat allmählig Braunfärbung und Lösung des Salzes ein. Nach 8stündigem Erhitzen bestand das Reaktionsprodukt aus einer dünnen, oberen, dunkelbraunen und einer unteren, helleren Schichte. Um Verluste zu vermeiden, wurde erwähnte obere Harze enthaltende Schicht nicht entfernt, sondern das Ganze alkalisiert, mit Aether

[1]) Kugler B. B. XVII. 1714; Kahn ibid. XVIII. 3365; Spady ibid. XVIII. 3377.

[2]) Spady B. B. XVIII. 3376 und Inaug.-Dissertation.

[3]) Zur Vereinfachung ist das halbe Molekül gesetzt.

ausgeschüttelt und die trockene Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge ätherischer Pikrinsäure versetzt. Es fiel sofort eine ganz bedeutende Menge von Pikrat aus. Dasselbe wurde mit Aether gewaschen, bis dieser farblos ablief.

Aus pikrinsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert besass dasselbe den Schmelzpunkt 186°. Die Ausbeute an Pikrat betrug 13,7 g.

Im Rohöl war eine nicht unbeträchtliche Menge Anilin mit Chlorkalk und durch die Isonitrilreaktion nachweisbar.

Waren nun die erwähnten theoretischen Erörterungen richtig, so musste das erhaltene Pikrat dasjenige des von Spady auf dem gewöhnlichen Wege erhaltenen α-Isobutyl-β-Isopropylchinolins sein.

Es wurde durch Erhitzen mit Natronlauge im Wasserbade zerlegt und die gewonnene Base mit Wasserdampf destilliert. Sie ging sehr schwer über — ein Merkmal der verlangten — und stellte ein bei 297° (719,5 mm) siedendes farbloses, stark lichtbrechendes Oel von angenehm blumigem Geruch dar, das in Kältemischung nicht erstarrte.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0.15925 g Substanz lieferten 0,49295 g Kohlensäure und 0,1378 g Wasser.

0,1665 g Substanz lieferten 18,75 ccm Stickstoff bei 22,2° 717 mm.

Berechnet für: $C_{16}H_{21}N$	Gefunden
C = 84,58 %	84,42 %
H = 9,25	9,61
N = 6,17	6,23

Das Jodmethylat nach der Angabe von Spady dargestellt, besass den von diesem angegebenen Schmelzpunkt 189°. Es ist demnach die Schiff'sche Base befähigt, mit freiem Aldehyd zu einem Chinolinderivat zusammenzutreten.

Nicht unerwähnt darf gelassen werden, dass man eine weit bessere Ausbeute an Pikrat erhält, wenn man mit ganz gleichen Mengen arbeitend, die Reihenfolge der Reagentien ändert. Gibt man nämlich zur Base den Aldehyd, so tritt

keine Reaktion ein. Es löst sich lediglich ein geringer Teil von ersterer auf. Setzt man nun aber zu diesem Gemisch nur einen Tropfen concentrierter Salzsäure, so tritt momentan tiefgelbe Farbe und Lösung an der betreffenden Stelle ein. Bei Zugabe von 6 –10 Tropfen Salzsäure wird die Reaktion bereits so heftig, dass ein Teil des Aldehydes fortsiedet. Man hatte daher im Anfang auf gute Kühlung zu sehen. Ist alle Salzsäure eingebracht, so hat man eine bierbraune, völlig homogene Flüssigkeit. Das Erhitzen dauerte beim angestellten Kontrolversuch ebenfalls 8 Stunden. Die Verarbeitung auf Pikrat und dessen Reinigung waren genau wie erstmals.

Es wurden hier 17,4 g Pikrat erzielt und das Rohprodukt enthielt keine Spur von Anilin.

Die schlechtere Ausbeute beim ersten Versuche lässt auf einen Verlust von Aldehyd durch Verharzung schliessen und wird diese Ansicht durch das Vorhandensein bedeutender Harzmengen gestützt. Die Ursache dieser Erscheinung mag zunächst wohl eine physikalische sein, indem sich der Aldehyd mit der salzsauren Flüssigkeit nicht mischt, infolge seines geringeren spezifischen Gewichts oben aufschwimmt und darum bei der Erhitzung zum Teil durch Verharzung ausser Reaktion gesetzt wird, sodann aber eine rein chemische, indem der Aldehyd auf das bereits vorhandene salzsaure Anilin hier nicht Anhydrid bildend einwirkt, sondern im Sinne der Bildung der Leukobase des Malachitgrüns reagiert.

Schiff erwähnt des Umstandes, dass sich seine Basen unter dem Einflusse von concentrierteren Mineralsäuren beim Erhitzen teilweise oder ganz in die Komponenten zerlegen. Nach dem Vorausgegangenen konnte es nicht mehr zweifelhaft sein, dass diese teilweise Zersetzung auch zur Entstehung von Chinolinderivaten führen werde. Der Versuch bestätigte dies.

2. Kondensation von Valerylidenanilin mit concentrierter Salzsäure.

20 g Base wurden mit 50 g concentrierter Salzsäure 8 Stunden im Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt

stellte eine hellbraune homogene Masse dar, welche eine beträchtliche Menge Anilin enthielt, und in bekannter Weise verarbeitet, 7,0 g Pikrat vom Schmelzpunkt 186° ergab.

Es wirkten hier zwei Mol. der Base in der Art, dass eines derselben gespalten 1 Mol. Aldehyd abgab, der mit dem zweiten in erwähnter Weise in Reaktion trat.

Man musste bei der Kondensation von 1 Mol. Base mit 1 Mol. Aldehyd die gleiche Ausbeute wie vorher an Pikrat erhalten. In der That, als 10 g Base, 5,3 g Aldehyd und 40 g Salzsäure in der gleichen Weise behandelt wurden, resultierten 7,4 g Pikrat vom Schmelzpunkt 186°. — Also ungefähr die Hälfte der bei Versuch 1 erhaltenen Menge.

Es war interessant, zu untersuchen, ob bei Anwendung anderer Kondensationsmittel aus dem Valeraldehydanilin auch das Chinaldinderivat zu erhalten sein würde und wurde hiezu das Chlorzink verwendet, mittelst welchem Schultz[1]) die Chinaldinsynthese durchführte.

3. Kondensation der Base mit Chlorzink.

20 g Base gemengt mit 10 g frisch geschmolzenem, gepulverten Chlorzink wurden in einem Kölbchen zunächst zum Schmelzen erhitzt. Die Masse färbte sich rosa. Beim weiteren Erhitzen ging die Farbe in orange über. Nach 20 Min. war eine homogene Flüssigkeit entstanden, welche stark zu schäumen begann. Nun wurde das Erhitzen unterbrochen und das Produkt in sinngemässer Weise auf Base verarbeitet. Die ätherische Lösung derselben gab mit Pikrinsäure einen bedeutenden Niederschlag vom Schmelzpunkte 186°. Die Menge des Pikrates betrug 7,2 g.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

I. Das feste Valerylidenanilin ist eine bimolekulare tertiäre Base. Es bildet sich durch Polymerisation der zuerst entstehenden einfachen Base. Beweis

[1]) B. B. XVI. 2600.

für das Vorhandensein des Doppelmolekules geliefert: a) durch Molekulargewichtsbestimmung; b) durch III und V.

II. Es lässt sich zum Amylanilin reduzieren.

III. Uebergangsprodukt hiezu ist die bimolekulare reduzierte Base, erhalten durch Einwirkung von Natrium in äthylalkoholischer Lösung.

IV. Es lagert Blausäure an unter Spaltung des Moleküles und bildet Nitril, Amid und Säure.

V. Uebergangsprodukt hiezu ist das bimolekulare Mononitril, erhalten durch Einwirkung von wässeriger Blausäure.

VI. Mit schwefliger Säure bildet es ein isolierbares Salz.

VII. Concentrierte Salzsäure bildet das α-Isobutyl-β-Isopropylchinolin.

VIII. Das neben dem festen Valerylidenanilin auftretende Oel stellt die monomolekulare Base dar. Die Bildung der ersteren tritt erst nach längerer Zeit ein, wenn man bei der Darstellung Kühlung und Verdünnung anwendet.